

Express Mail No. EL 640 011 113 US  
Applicant: Toshiaki MOTONAGA et al.  
Title: HALFTONE PHASE SHIFTING  
PHOTOMASK AND BLANKS

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 4月 4日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-101907

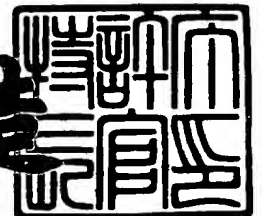
出 願 人  
Applicant(s):

大日本印刷株式会社  
株式会社半導体先端テクノロジーズ

2001年 3月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3014964

【書類名】 特許願

【整理番号】 DK2MP004

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 本永 稔明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 伊藤 範人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 初田 千秋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 藤川 潤二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 林 直也

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市亀井野 3 3 3 3 コスモ湘南 1 0 3

【氏名】 小野寺 俊雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市善行 1 - 2 2 - 4 サニー 1 9 4 0 3

【氏名】 松尾 隆弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区宿河原 5 - 3 - 2 2

【氏名】 小川 透

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区野方 4 - 4 1 - 1 2

【氏名】 中澤 啓輔

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【特許出願人】

【識別番号】 597114926

【氏名又は名称】 株式会社半導体先端テクノロジーズ

【代表者】 奥山 泰史

【代理人】

【識別番号】 100096600

【弁理士】

【氏名又は名称】 土井 育郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010009

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハーフトーン位相シフトフォトマスク及びそのためのハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス並びにこれを用いたパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜に 250℃以上、かつ 500℃以下の温度で熱処理を施すことにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減したことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス。

【請求項 2】 透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜に 250℃以上、かつ 500℃以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス。

【請求項 3】 透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜に 250℃以上、かつ 500℃以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去し、前記ハーフトーン位相シフト膜の上に保護膜を設けることにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス。

【請求項 4】 透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜の上に保護膜を設け、250℃以上、かつ 500℃以下の温度で熱処理を施すことにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減したことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス。

【請求項 5】 透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜の上に保護膜を設け、250℃以上、かつ500℃以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、熱処理後の表面が少なくともクロムを含み、かつフッ素の含有量が膜内部よりも少ないことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス。

【請求項 7】 請求項 3 乃至 5 の何れか 1 項に記載のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記保護膜が少なくともクロムを含み、かつフッ素の含有量が前記ハーフトーン位相シフト膜よりも少ないことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記熱処理により膜中の界面が消失していることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項に記載のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスを使用して製造されるハーフトーン位相シフトフォトマスクであって、前記処理を施した後、そのハーフトーン位相シフト膜をパターンニングして得られることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項 10】 透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜に250℃以上、かつ500℃以下の温度で熱処理を施し、その膜をパターンニングし、その後保護膜を全面に形成することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減したことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項 11】 透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフト

ーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜に250℃以上、かつ500℃以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去し、その膜をパターニングし、その後保護膜を全面に形成することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項12】 透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜をパターニングし、その後250℃以上、かつ500℃以下の温度で熱処理を施すことにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減したことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項13】 透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜をパターニングし、その後250℃以上、かつ500℃以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項14】 透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜をパターニングし、その後250℃以上、かつ500℃以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去し、その後保護膜を全面に形成することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項15】 請求項10、11、14の何れか1項に記載のハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記保護膜が少なくともクロムを含み、かつフッ素の含有量が前記ハーフトーン位相シフト膜よりも少ないことを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項 1 6】 請求項 1 0、1 1、1 4 の何れか 1 項に記載のハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記保護膜が透明膜であることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項 1 7】 請求項 1 0 乃至 1 4 の何れか 1 項に記載のハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記熱処理により膜中の界面が消失していることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項 1 8】 請求項 1 0、1 1、1 4 乃至 1 6 の何れか 1 項に記載のハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、パターンを形成する際、パターンサイズを目標寸法より小さくすることを特徴とするハーフトーン位相シフトフォトマスク。

【請求項 1 9】 請求項 9 乃至 1 8 の何れか 1 項に記載のハーフトーン位相シフトフォトマスクを使用することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、L S I 等の高密度集積回路の製造に用いられるフォトマスク及びそのフォトマスクを製造するためのフォトマスク用ブランクス並びにこれを用いたパターン形成方法に関し、特に、微細寸法の投影像が得られるハーフトーン位相シフトフォトマスク、このハーフトーン位相シフトフォトマスクを製造するためのハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス並びにこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

L S I 等の半導体集積回路は、フォトマスクを使用したいわゆるリソグラフィ工程を繰り返すことによって製造されるが、特に微細寸法の形成には、例えば特開昭 5 8 - 1 7 3 7 4 4 号公報、特公昭 6 2 - 5 9 2 9 6 号公報等 に示されているような位相シフトフォトマスクの使用が検討され、その中でも、例えば米国特許第 4, 8 9 0, 3 0 9 号明細書等 に示されるような、いわゆるハーフトーン位相シフトフォトマスクが早期実用化の観点から注目を集め、特開平 5 - 2 2 5

9号公報、特開平5-127361号公報等のように、歩留りを向上し、またコストを低減した構成・材料に関していくつかの提案がされ、実用化が進められている。

#### 【0003】

ここで、ハーフトーン位相シフトフォトマスクを図面に従って簡単に説明する。図1はハーフトーン位相シフトリソグラフィーの原理を示す説明図、図2は従来法を示す説明図である。図1(a)及び図2(a)はフォトマスクの断面図、図1(b)及び図2(b)はフォトマスク上での光の振幅、図1(c)及び図2(c)はウェハー上での光の振幅、図1(d)及び図2(d)はウェハー上での光強度をそれぞれ示し、11及び21は透明基板、22は100%遮光膜、12はハーフトーン位相シフト膜、13及び23は入射光である。ここで、ハーフトーン位相シフト膜とは、透過する露光光の位相を、同光路長の空気を通る露光光の位相に対し事実上反転し、かつその強度を減衰させる機能をもつ膜であり、単層又は多層により形成される。従来法においては、図2(a)に示すように、石英ガラス等からなる基板21上にクロム等からなる100%遮光膜22を形成し、所望のパターンの光透過部を形成してあるだけであり、ウェハー上の光強度分布は、図2(d)に示すように、裾広がりとなり、解像度が劣ってしまう。一方、ハーフトーン位相シフトリソグラフィーでは、半透明膜であるハーフトーン位相シフト膜12を透過した光とその開口部を透過した光とでは位相が実質的に反転するので、図1(d)に示すように、ウェハー上でパターン境界部の光強度が0となり、その裾広がりを抑えることができ、したがって解像度を向上することができる。

#### 【0004】

ここで注目すべきは、ハーフトーン位相シフトフォトマスクの効果が得られるためには、マスク上に形成されるパターンの寸法精度、位置精度等、従来のフォトマスクに要求される諸特性に加え、その位相角及び透過率が非常に重要となる点であり、またこれらはハーフトーン位相シフト膜を形成する単層又は多層の膜の露光光波長での屈折率、消衰係数、及び膜厚で決まるという点である。

#### 【0005】



一般的に、位相角に関しては $180^\circ$ が最適値となるが、透過率に関しては、最適値が1乃至20%（開口部を100%）の範囲にあり、転写するパターン、転写する条件等によって決まる。ハーフトーン位相シフトフォトマスクに関しては、位相角、透過率共に、その最適値に作り込むことが要求され、最適値からずれた場合には、適正露光量等が変化し、寸法精度の低下、焦点裕度の低下等になってしまう。したがって、ハーフトーン位相シフト膜を形成する単層又は多層の膜の屈折率、消衰係数、及び膜厚の精度、安定性は言うまでもなく重要である。図3及び図4に、ハーフトーン位相シフトフォトマスクを使用したリソグラフィーにおける透過率及び位相差の変化が、焦点深度、転写寸法、ベストフォーカス変化に及ぼす影響をシミュレーションした結果を示す。

## 【0006】

ところで、形成するパターンの微細化に伴い、リソグラフィーに使用される露光波長を短くする必要があるが、いわゆる0.25ミクロンデザインルールを超える微細化が進むにつれ、KrFエキシマレーザー（波長：248nm）の実用化が始まり、さらに寸法が微細化されることを睨み、ArFエキシマレーザー（波長：193nm）の使用が検討されている。ハーフトーン位相シフトフォトマスクに使用するハーフトーン位相シフト膜に関しても、これらの波長に対して最適な位相角、透過率を実現でき、かつ安定な屈折率、消衰係数を有する材料の開発が要求される。

## 【0007】

そこで、具体的には、例えば特開平7-110572号公報に示されるような、クロムを主体としフッ素を含む膜をハーフトーン位相シフト膜に用いることが提案されているが、この膜は上記波長に対し、位相角及び透過率に関して要求される範囲を実現できるだけでなく、ブランクスの製造、マスク製版加工等が従来型のフォトマスクのそれと同様にできるという利点があり、早期から検討が開始され、既に実用化がされている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、クロムを主体としフッ素を含むハーフトーン位相シフト膜は、

A r F エキシマレーザー等の露光に使用される露光光の長時間の照射により、その屈折率及び消衰係数、又はこれらの何れか一方が変化してしまうという問題があった。これにより、クロムを主体としフッ素を含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクを用いてレジストパターン形成を行う際、その透過率及び位相角、又はこれらの何れか一方が使用する毎に変化してしまう。

#### 【0009】

ところが、上記の図3及び図4に示すシミュレーション結果より、ハーフトーン位相シフトフォトマスクの位相差、透過率が僅かに変動しても、転写寸法はもとよりフォーカス位置、裕度が大きく変化してしまう。すなわち、これにより、このマスクを使用する度に、適正露光量に変化したり、寸法精度の低下や焦点裕度の低下が生ずる、或いは一回の使用中也においても、これらに変化してしまう可能性があり、パターン形成裕度の減少、パターン形状の劣化が生じる。

#### 【0010】

本発明は、従来技術のこのような状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、露光に使用されるエキシマレーザーに長時間にわたって照射されても、透過率及び位相角が変化しないハーフトーン位相シフトフォトマスク、及びこれを作製するためのハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス、並びにこれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の問題点に鑑みて、露光に使用されるエキシマレーザーを長時間にわたって照射しても、透過率及び位相角が変化しないハーフトーン位相シフト膜を開発すべく鋭意研究の結果、完成に至ったものである。

#### 【0012】

すなわち、本発明に係る第1のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスは、透明基板上に少なくともクロムとフッ素を含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、熱処理を施すことにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化

を低減したことを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る第 2 のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスは、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記熱処理を施したハーフトーン位相シフト膜の上に保護膜を設け、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減したことを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

本発明に係る第 3 のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスは、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記熱処理を施したハーフトーン位相シフト膜の表面をエッチングして除去することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたことを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

上記第 1 のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、ハーフトーン位相シフト膜の界面が消失していることが望ましい。

【 0 0 1 6 】

上記第 2 のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、保護膜が少なくともクロムとフッ素を含み、かつフッ素の含有量がハーフトーン位相シフト膜よりも少ないことが望ましい。また、保護膜が透明膜であることが望ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る第 1 のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスクは、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜パターンを有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、熱処理を施すことにより、露光用エキシマレーザー照射における光学的変化を低減したことを特徴とするものである。

【 0 0 1 8 】

本発明に係る第2のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスクは、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜パターンを有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜をパターニングした後に熱処理を施すことにより、露光用エキシマレーザー照射における光学的変化を低減したことを特徴とする。

## 【0019】

本発明に係る第3のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスクは、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜パターンを有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜パターンの上に保護膜のパターンを有することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学的変化を低減したことを特徴とする。

## 【0020】

本発明に係る第4のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスクは、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜パターンを有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜をパターニングした後に、マスク上全面に保護膜を設け、ハーフトーン位相シフト膜の露光用エキシマレーザー照射における光学的変化を低減したことを特徴とする。

## 【0021】

上記第1のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、ハーフトーン位相シフト膜に熱処理をした後、その上に保護膜を設け、その後保護膜とハーフトーン位相シフト膜とをパターニングすることにより、露光用エキシマレーザー照射における光学的変化を低減することが望ましい。

## 【0022】

また、上記第1のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、ハーフトーン位相シフト膜に熱処理をした後、その膜をパターニングし、その後保護膜を全面に形成することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学的変化を低減することが望ましい。

## 【0023】

上記第2のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、パターンニングされたハーフトーン位相シフト膜に熱処理をした後に、保護膜を全面に形成することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学的变化を低減することが望ましい。

【0024】

上記第1乃至第2のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、ハーフトーン位相シフト膜に熱処理を施すことによって、ハーフトーン位相シフト膜の界面が消失していることが望ましい。

【0025】

上記第3乃至第4のタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、保護膜が少なくともクロムとフッ素とを含み、かつフッ素の含有量がハーフトーン位相シフト膜よりも少ないことが望ましい。また、保護膜が透明であることが望ましい。

【0026】

また、上記何れのタイプのハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいても、パターンを形成する際、パターンサイズを目標寸法より小さくすることが望ましい。

【0027】

なお、本発明は、以上のハーフトーン位相シフトフォトマスクを使用するパターン形成方法を含むものである。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明は、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜に250℃以上、かつ500℃以下の温度で熱処理を施すことにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減したものである。

【0029】

また、本発明は、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトー

ン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜に 2 5 0℃以上、かつ 5 0 0℃以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたものである。

## 【 0 0 3 0 】

また、本発明は、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜に 2 5 0℃以上、かつ 5 0 0℃以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去し、前記ハーフトーン位相シフト膜の上に保護膜を設けることにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたものである。

## 【 0 0 3 1 】

また、本発明は、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜の上に保護膜を設け、2 5 0℃以上、かつ 5 0 0℃以下の温度で熱処理を施すことにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減したものである。

## 【 0 0 3 2 】

また、本発明は、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜の上に保護膜を設け、2 5 0℃以上、かつ 5 0 0℃以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたものである。

## 【 0 0 3 3 】

そして、上記のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、熱処理後の表面が少なくともクロムを含み、かつフッ素の含有量が膜内部よりも少ないことが望ましい。

## 【 0 0 3 4 】

また、上記のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記保護膜が少なくともクロムを含み、かつフッ素の含有量が前記ハーフトーン位相シフト膜よりも少ないことが望ましい。

## 【 0 0 3 5 】

また、上記のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスにおいて、前記熱処理により膜中の界面が消失していることが望ましい。

## 【 0 0 3 6 】

本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスクは、上記のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスを使用して製造されるものであって、前記処理を施した後、そのハーフトーン位相シフト膜をパターンニングして得られるものである。

## 【 0 0 3 7 】

本発明は、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜に 2 5 0 ℃ 以上、かつ 5 0 0 ℃ 以下の温度で熱処理を施し、その膜をパターンニングし、その後保護膜を全面に形成することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減したものである。

## 【 0 0 3 8 】

また、本発明は、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜に 2 5 0 ℃ 以上、かつ 5 0 0 ℃ 以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去し、その膜をパターンニングし、その後保護膜を全面に形成することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたものである。

## 【 0 0 3 9 】

また、本発明は、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜をパターンニングし、その後 2 5 0 ℃ 以上、かつ 5 0 0 ℃

以下の温度で熱処理を施すことにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減したものである。

## 【 0 0 4 0 】

また、本発明は、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜をパターンニングし、その後250℃以上、かつ500℃以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたものである。

## 【 0 0 4 1 】

また、本発明は、透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記ハーフトーン位相シフト膜をパターンニングし、その後250℃以上、かつ500℃以下の温度で熱処理を施し、膜表面をエッチングして除去し、その後保護膜を全面に形成することにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減し、かつ透過率を上昇させたものである。

## 【 0 0 4 2 】

そして、上記のハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記保護膜が少なくともクロムを含み、かつフッ素の含有量が前記ハーフトーン位相シフト膜よりも少ないことが望ましい。

## 【 0 0 4 3 】

また、上記のハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記保護膜が透明膜であることが望ましい。

## 【 0 0 4 4 】

また、上記のハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、前記熱処理により膜中の界面が消失していることが望ましい。

## 【 0 0 4 5 】

また、上記のハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、パターンを形成する際、パターンサイズを目標寸法より小さくすることが望ましい。



## 【 0 0 4 6 】

以下、本発明において上記のような構成を採る理由について説明する。

## 【 0 0 4 7 】

まず、少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクのエキシマレーザーの露光による位相差、透過率の変化の様子を図5 (a), (b) に示す。ここでは、図6に簡略図を示す通りの照射装置を用い、ArFエキシマレーザー装置1からのArFエキシマレーザー光（以下、簡単にレーザーと呼ぶ）2をパルスエネルギー： $0.2\text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ 、繰り返し周波数： $1\text{ kHz}$ 、照射雰囲気：大気、の条件で、サンプルチャンバー3中に配置したガラス基板4側から照射した際の、ハーフトーン位相シフト膜5の総照射エネルギーに対する位相差及び透過率の変化を示している。ここで、位相差及び透過率はレーザーテック社製「MPM193位相差計」を用い測定した。

## 【 0 0 4 8 】

上記のArFエキシマレーザーの照射によって、少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜の位相角、及び透過率が変化する原因を調べるために、露光光を照射する前及び後の上記ハーフトーン位相シフト膜の組成をX線光電子分光法（XPS）により分析した結果を表1に示す。表中の数値は、それぞれ原子の存在比率を%で示している。ここで、ArFエキシマレーザーの照射条件は、パルスエネルギー： $0.2\text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ 、総照射エネルギー： $21.6\text{ kJ/cm}^2$ 、繰り返し周波数： $1\text{ kHz}$ 、照射雰囲気：大気、である。X線光電子分光は、VG SCIENTIFIC社製「ESCALAB 210」を用いて行った。膜中の組成に関しては、Arイオンビームにより、膜をハーフトーンエッチングしてから分析を行った。

## 【 0 0 4 9 】

【表 1】

		C r	F	C	O
膜表面	露光前	1 4	2 7	3 1	2 8
	露光後	1 4	1 7	3 4	3 5
膜 中	露光前	2 5	5 5	1 0	1 0
	露光後	2 5	5 5	1 0	1 0

## 【0 0 5 0】

ここで明らかな通り、A r Fエキシマレーザーの照射によって、ハーフトーン位相シフト膜の膜中では膜組成には大きな変化が認められないのに対し、その表面においては、フッ素が減少し酸素が増えるという膜質変化が認められる。

## 【0 0 5 1】

また、露光光を照射する前及び後の上記ハーフトーン位相シフト膜の膜構造をX線反射率により分析した結果を図7に示す。フーリエ変換後のスペクトルは、露光前には3 1 n m間隔で鋭いピークが現れており、ハーフトーン位相シフト膜は3 1 n mの膜厚をもつ層が4層に積層していることを示している。この積層構造は膜の成膜を4回に分けて行ったことに起因する。露光後にはこのピークが弱くなっており、露光によって原子が動き、結果として膜の界面が消失したことを示す。

## 【0 0 5 2】

膜に界面があると、そこへ入射してきた光は反射する。界面の数が多くなると反射の割合が増加し、透過する光の量が減少する。上記のような界面の消失は界面での反射をなくし、その結果として透過率が増加する。すなわち、上記の露光光の照射による位相差及び透過率の変化は、界面の消失が主原因と考えられる。

## 【0 0 5 3】

一方、表面におけるフッ素の減少は、透過率の減少をもたらすと考えられる。上記の露光光の照射による位相差及び透過率の変化には、この膜表面近傍での膜質変化も加わっていると考えられる。ただし、これら位相差と透過率の変化は界面の反射が原因の時とは逆であるため図5には見えていない。

## 【 0 0 5 4 】

したがって、本発明では、少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクにおいて、このフォトマスクが露光に使用される前に、熱処理を施して膜中の原子を拡散させ、界面を消失させるようにしている。また、熱処理をすると表面のフッ素が蒸発してしまい、透過率が減少するので、これを防ぐために蒸発した表面をエッチングで除去し、本来必要な透過率に調整するようにする。

## 【 0 0 5 5 】

上記の熱処理により表面のフッ素が蒸発し、適度な濃度に保たれる時、その表面は熱処理によって自然に形成された自然保護膜となる。この自然保護膜は、その後の露光による位相差及び透過率の変化を抑える効果を発揮する。

## 【 0 0 5 6 】

次に、本発明では、また、ハーフトーン位相シフト膜の表面に、上記の膜質変化を防ぐ保護膜を設ける形態も採りえる。表面をエッチングした後など膜表面のフッ素量が多い場合には、露光すると表 1 に示したように表面近傍の膜質が変化する。このような表面近傍の特有な膜質変化を防ぐ構造を設けることによって、上記と同様に露光光の照射による位相角及び透過率の変化を抑えることも可能である。

## 【 0 0 5 7 】

上記の表面エッチングの工程を省くため、予めハーフトーン位相シフト膜中のフッ素濃度が高くなるように成膜しておき、熱処理後にフッ素とともに規定の透過率とするようにコントロールすることもできる。

## 【 0 0 5 8 】

この保護膜としては、例えば  $\text{SiO}_2$  膜等の露光光に対して透明な膜が望ましい。これらの膜は、ArFエキシマレーザー等の露光光の照射によっても表 1 に示されるような表面の変化を生じないだけでなく、少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜に対しても、前記のようなフッ素が減少し、酸素が増加する変質を生じさせない保護膜の役割を果たし、したがって、露光光の照射によるハーフトーン位相シフトフォトマスクの位相角、透過率の変化を防ぐ

ことができるのである。

【 0 0 5 9 】

保護膜としては、上記  $\text{SiO}_2$  の他に、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{LiF}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{W}_2\text{O}_5$  等の金属の酸化物、フッ化物、また、 $\text{CrSi}$ 、 $\text{MoSi}$ 、 $\text{WSi}$  等の金属シリサイドの酸化物等の透明膜が挙げられる。これら透明保護膜に関しては、透明基板上にハーフトーン位相シフト膜を成膜した後であれば、フォトリソの製造工程中のどの工程で成膜しても所望の効果が得られる。

【 0 0 6 0 】

また、この保護膜は、例えば、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Cr}$  等の金属薄膜等のような、露光光に対して半透明な膜であっても構わない。この場合、半透明保護膜は、フォトリソ用ブランクスを所望のパターンに加工する前に成膜し、ハーフトーン位相シフト膜の加工と同時、若しくは別の工程によって、同じパターンに加工することが望ましい。

【 0 0 6 1 】

なお、何れにしても、これらの場合のハーフトーン位相シフト膜は、その透過率及び位相角が、保護膜を設けた場合に開口部とパターン部との間で所望な関係になるように成膜されるべきである。また、事前に所望のパターンに製版された後に保護膜を形成する際のように、パターンを形成している断面にも付着されることが予想される時には、断面への付着による転写寸法の変化も考慮し、パターンの寸法の変調を加え、製版を行うことが望まれる。

【 0 0 6 2 】

また、少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜が、実質的に多層膜により構成される場合は、前記の露光光による膜表面での変化が最も生じ難い膜を最表面に配置することも有効である。ここで、少なくともクロムとフッ素とを含む膜の場合、一般的には、フッ素含有量が多い程、上記露光によるフッ素の減少、酸素の増加現象は激しいので、この場合、フッ素含有量が少ない膜を表面に配置することが望ましいことになる。

【 0 0 6 3 】

最後に、本発明の、少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜の、A r Fエキシマレーザー等の露光光照射による透過率又は位相角の変化を抑えるための熱処理と保護膜の形成とは、上述の通り、それぞれ単独で行っても十分に効果が得られるが、同時に両方の適用も可能である。この場合、熱処理と保護膜形成とは、どちらを先に行っても一般的にその効果に差は認められない。また、それぞれの処理は、フォトマスク製造工程中のどの工程で行うことも可能である。

## 【 0 0 6 4 】

このように、本発明は透明基板上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を成膜したハーフトーン位相シフトフォトマスクに関し、熱処理を施し、界面を消失させることにより、A r Fエキシマレーザー等の露光光照射に対し、透過率及び位相差を安定化させることができる。

## 【 0 0 6 5 】

また、前記ハーフトーン位相シフトフォトマスクに関し、ハーフトーン位相シフト膜の表面に保護膜を形成することにより、A r Fエキシマレーザー等の露光光照射による表面での膜質変化を防ぎ、露光光照射に対し、透過率及び位相差を安定化させることができる。

## 【 0 0 6 6 】

これら膜の改質或いは保護膜形成により、マスク保管時、使用時或いは使用中の透過率や位相角の変化が軽減され、マスクを使用する度に適正露光量が変わったり、寸法精度が低下したり、焦点裕度が低下し、パターン形成裕度が減少し、パターン形状が劣化する等の問題が解決若しくは軽減される。

## 【 0 0 6 7 】

## 【実施例】

## (実施例 1)

本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス及びハーフトーン位相シフトフォトマスクの実施例を図 8 を参照して説明する。

## 【 0 0 6 8 】

図 8 ( a ) に示すように、光学研磨され、よく洗浄された合成石英基板 1 0 1

上に、スパッタリング法で、以下に示す条件でクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜 1 0 2 を形成することにより、ハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク 1 0 3 を得る。ここで、成膜するハーフトーン位相シフト膜 1 0 2 の膜厚は 1 3 0 n m とした。

## 【 0 0 6 9 】

成膜装置：DC マグネトロンスパッタ装置

ターゲット：金属クロム

ガス及び流量：アルゴンガス 7 6 s c c m + 四フッ化炭素ガス 2 4 s c c m

スパッタ圧力：3. 0 ミリメートル

スパッタ電流：5. 5 アンペア

## 【 0 0 7 0 】

なお、合成石英基板 1 0 1 上のハーフトーン位相シフト膜 1 0 2 を同一条件で同一膜厚に成膜し、常用のリソグラフィ法によってハーフトーン位相シフト膜をパターンングすることにより、図 8 ( b ) に示すような位相差透過率測定用サンプル 1 0 4 を作製し、市販の位相シフトフォトマスク用位相差計（レーザーテック社製「MPM 1 9 3」）で、ハーフトーン位相シフト膜の波長 1 9 3 n m での位相差及び透過率を測定したところ、それぞれ約  $1 6 4^{\circ}$ 、1 1 % であった。

## 【 0 0 7 1 】

次に、このハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク 1 0 3 に熱処理を施して、図 8 ( c ) に示すようなフォトマスク使用時の光学特性変化が軽減されるハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク 1 0 5 を得た。熱処理の条件を表 2 に示す。また、熱処理後における波長 1 9 3 n m での透過率を同時に示す。

## 【 0 0 7 2 】

【表 2】

温度 (°C)	時間 (h r)	雰囲気	透過率 (%)
2 0 0	6	A i r	1 1
3 0 0	5	A i r	6
3 0 0	5	N <sub>2</sub>	8

## 【0 0 7 3】

これらのブランクスに下記の条件で波長 1 9 3 n m の A r F エキシマレーザー光を照射した後、その波長 1 9 3 n m での位相差及び透過率を測定した。レーザー照射は下記の条件で行った。

## 【0 0 7 4】

光源：A r F エキシマレーザー

照射雰囲気：窒素：酸素 = 8 0 : 2 0

パルスエネルギー：0. 2 m J / c m<sup>2</sup> / パルス

## 【0 0 7 5】

ここで、レーザーの照射は、基板 1 0 1 の方向から行っている。結果を図 9 に示す。透過率変動の上下限は ± 0. 3 % であり、それぞれの値を点線で図示してある。熱処理を施さない場合には、総照射エネルギーが 1 0 k J / c m<sup>2</sup> で + 1. 4 % 変化する。次に、2 0 0 °C の熱処理を施した場合では、熱処理を施さない場合と違いは認められないが、3 0 0 °C の熱処理では、1 0 k J / c m<sup>2</sup> でも ± 0. 3 % の範囲内に収まり、光学特性の変化が軽減されることが分かる。

## 【0 0 7 6】

この熱処理によって膜の界面が消失することは X P S による深さ方向の分析によって確認した。すなわち、図 9 に見られる熱処理後の透過率変動が小さい理由は、熱処理に伴う原子の拡散によって界面が消失したことによる。

## 【0 0 7 7】

ただし、同じ 3 0 0 °C の熱処理でも、空気中で処理をする場合と窒素雰囲気中で処理をする場合とでは、レーザー照射後の透過率変動量に違いは認められないものの、初期透過率に違いが認められた。すなわち、表 2 に示したように窒素雰

雰囲気中では初期透過率が 1 1 % から 8 % に低下するが、空気中では 6 % にまで低下してしまう。表 3 に熱処理後の X P S による分析結果を示す。

【 0 0 7 8 】

【表 3】

			C r	F	C	O
200°C in Air	膜表面	露光前	1 4	2 3	2 3	4 0
		露光後	1 5	2 0	1 8	4 7
	膜 中	露光前	2 5	5 5	1 0	1 0
		露光後	2 5	5 5	1 0	1 0
300°C in Air	膜表面	露光前	2 0	0	8	7 2
		露光後	2 2	0	4	7 4
	膜 中	露光前	2 5	5 3	5	1 7
		露光後	2 5	5 3	5	1 7
300°C in N <sub>2</sub>	膜表面	露光前	2 4	2	3	7 1
		露光後	1 8	2	0	8 0
	膜 中	露光前	2 5	5 3	5	1 7
		露光後	2 5	5 3	5	1 7

【 0 0 7 9 】

未照射試料の膜中での組成は、アニール前（表 1）に比べてほとんど変化がない。しかし、3 0 0 °C でアニールした場合には表面からフッ素が脱離し、酸素が入ったことがわかる。X P S 分析からフッ素が脱離した領域を見積もったところ、3 0 0 °C 空気中で熱処理した場合には表面から 3 0 n m、窒素雰囲気中で熱処理した場合には表面から 1 0 n m の深さから脱離していた。また表面の酸化も同じ深さから起こっていた。この事実から、初期透過率の低下は膜中のフッ素と酸素量に由来し、表面からのフッ素の脱離量と表面酸化量が多いほど初期透過率が小さくなることがわかる。これらの量は熱処理時の雰囲気中の酸素量によって決定されたと思われる。

【 0 0 8 0 】

このようにハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス 1 0 5 を 3 0 0 °C で熱処理すると、その後に A r F エキシマレーザーを照射しても光学特性の変



化が起こらず、パターニングをしフォトマスクへと加工した後の転写使用途中での位相差、透過率の変化が少なくなり、実用性が向上していることがわかる。

## 【 0 0 8 1 】

次に、このハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスをパターニングし、フォトマスクへと加工する工程の説明をする。

## 【 0 0 8 2 】

図 8 (d) に示すように、ハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス 1 0 5 上に市販の電子線レジスト (日本ゼオン社製「Z E P 7 0 0 0」) をベーク後の膜厚が 3 0 0 n m になるように塗布し、続いて 1 1 0 ° C で 2 0 分間ベークすることにより、電子線レジスト膜 1 0 6 を得る。さらに、フォトマスク用電子線描画装置により、所望のパターンの潜像を得た後、専用現像液 Z E D 5 0 0 で現像処理をし、所望のレジストパターン 1 0 7 を得る。

## 【 0 0 8 3 】

このレジストパターン 1 0 7 をマスクとし、以下の条件で反応性イオンエッチングを行い、ハーフトーン位相シフト膜 1 0 2 のドライエッチングを行う。

## 【 0 0 8 4 】

エッチング装置：平行平板反応性イオンエッチャー

ガス及び流量：ジクロロメタン 3 0 s c c m + 酸素 6 0 s c c m

エッチング圧力：2 0 0 ミリトール

エッチング電力：3 0 0 ワット

## 【 0 0 8 5 】

エッチング終了後、紫外線を照射しながら、オゾンにより表面処理をすることにより、不要なレジストを除去し、図 8 (e) に示すようなハーフトーン位相シフトフォトマスク 1 0 8 を得る。

## 【 0 0 8 6 】

このようにして得られたハーフトーン位相シフトフォトマスク 1 0 8 は、図 9 に示す通り、光学特性が安定しているブランクスを使用して作製しているため、転写使用途中での位相差、透過率の変化が少なく、実用性が向上する。

## 【 0 0 8 7 】

## (実施例 2)

次に、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスクの実施例を図 1 0 を参照して説明する。

## 【0088】

図 1 0 (a) に示すように、光学研磨され、よく洗浄された合成石英基板 2 0 1 上に、実施例 1 と同じスパッタリング法で、クロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜 2 0 2 を形成することにより、ハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク 2 0 3 を得る。ここで、成膜するハーフトーン位相シフト膜 2 0 2 の膜厚は 1 3 0 n m とした。

## 【0089】

次に、図 1 0 (b) に示すように、このブランク 2 0 3 上に、市販の電子線レジスト (日本ゼオン社製「Z E P 7 0 0 0」) をベーク後の膜厚が 3 0 0 n m になるように塗布し、続いて 1 1 0 ° C で 2 0 分間ベークすることにより、電子線レジスト膜 2 0 4 を得る。さらに、フォトマスク用電子線描画装置により、所望のパターンの潜像を得た後、専用現像液 Z E D 5 0 0 で現像処理をし、所望のレジストパターン 2 0 5 を得る。

## 【0090】

このレジストパターン 2 0 5 をマスクとし、以下の条件で反応性イオンエッチングを行い、ハーフトーン位相シフト膜 2 0 2 のドライエッチングを行う。

## 【0091】

エッチング装置：平行平板反応性イオンエッチャー

ガス及び流量：ジクロロメタン 3 0 s c c m + 酸素 6 0 s c c m

エッチング圧力：2 0 0 ミリトール

エッチング電力：3 0 0 ワット

## 【0092】

エッチング終了後、紫外線を照射しながら、オゾンにより表面処理をすることにより、不要なレジストを除去し、図 1 0 (c) に示すようなハーフトーン位相シフトフォトマスク 2 0 6 を得る。

## 【0093】

次に、このハーフトーン位相シフトフォトマスク 2 0 6 をよく洗浄した後、実施例 1 と同様に熱処理を施し、図 1 0 ( d ) に示すようなフォトマスク使用時の光学特性変化が軽減されるハーフトーン位相シフトフォトマスク 2 0 7 を得る。ここで、熱処理条件は 3 0 0 ° C とし、雰囲気中は空気中とする。

## 【 0 0 9 4 】

このようにして得られたハーフトーン位相シフトフォトマスク 2 0 7 は、図 5 で示す光学特性の変化を事前に行い、安定領域に達しているため、使用途中での位相差、透過率の変化が少なく、実用性が向上する。

## 【 0 0 9 5 】

( 実施例 3 )

次に、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス及びハーフトーン位相シフトフォトマスクの別の実施例を説明する。

## 【 0 0 9 6 】

光学研磨され、よく洗浄された合成石英基板上に、実施例 1 と同じスパッタリング法で、クロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を形成する。ここで、成膜するハーフトーン位相シフト膜の膜厚は 1 6 0 n m とした。

## 【 0 0 9 7 】

このハーフトーン位相シフト膜を、空気中 3 0 0 ° C の条件下で熱処理し、さらに表面をプラズマエッチングで除去した。プラズマエッチングの条件は下記の通りである。

## 【 0 0 9 8 】

エッチング装置：平行平板反応性イオンエッチャー

ガス及び流量：ジクロロメタン 3 0 s c c m + 酸素 6 0 s c c m

エッチング圧力：1 0 0 ミリトール

エッチング電力：4 0 0 ワット

## 【 0 0 9 9 】

市販の位相シフトマスク用位相差計（レーザーテック社製「MPM 1 9 3」）でハーフトーン位相シフト膜の波長 1 9 3 n m での位相差及び透過率を測定したところ、それぞれ、約 1 8 4 ° 、 1 2 % であった。

## 【 0 1 0 0 】

このブランク스에 下記の条件で波長 1 9 3 n m の A r F エキシマレーザー光を照射した後、その波長 1 9 3 n m での位相差及び透過率を測定した。レーザー照射は実施例 1 の場合と同じ条件で行った。

## 【 0 1 0 1 】

ここで、レーザーの照射は、基板の方向から行っている。結果を図 1 1 に示す。位相差及び透過率の総照射量による変化は、未処理のものと比較して小さいことが分かる。

## 【 0 1 0 2 】

次に、実施例 1 と同様にして、このハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク스를パターンニングし、フォトマスクへと加工した。

## 【 0 1 0 3 】

このようにして得られたハーフトーン位相シフトフォトマスクは、図 1 1 に示す通り、光学特性が安定しているブランク스를使用して作製しているため、転写使用途中での位相差、透過率の変化が少なく、実用性が向上する。

## 【 0 1 0 4 】

(実施例 4)

次に、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランク스及びハーフトーン位相シフトフォトマスクのさらに別の実施例を説明する。

## 【 0 1 0 5 】

光学研磨され、よく洗浄された合成石英基板上に、実施例 1 と同様のパターニング法で、クロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を形成する。ここで、成膜するハーフトーン位相シフト膜の膜厚は 1 6 0 n m とした。

## 【 0 1 0 6 】

このハーフトーン位相シフト膜を、空气中 3 0 0 ℃ の条件下で熱処理し、さらに表面をプラズマエッチングで除去した。プラズマエッチングの条件は実施例 3 の場合と同じである。

## 【 0 1 0 7 】

さらに続いて、この上に以下の条件でハーフトーン位相シフト膜よりも低いフ

ッ素濃度を有する保護膜を形成することにより、ハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスを得る。ここで、成膜するハーフトーン位相シフト膜の膜厚は 3 0 n m とした。

【 0 1 0 8 】

成膜装置：D C マグネトロンスパッタ装置

ターゲット：金属クロム

ガス及び流量：アルゴンガス 9 2 s c c m + 四フッ化炭素ガス 8 s c c m

スパッタ圧力：3. 0 ミリメートル

スパッタ電流：2. 0 アンペア

【 0 1 0 9 】

市販の位相シフトマスク用位相差計（レーザーテック社製「M P M 1 9 3」）でハーフトーン位相シフト膜の波長 1 9 3 n m での位相差及び透過率を測定したところ、それぞれ、約 1 8 3 ° 、 1 0 % であった。

【 0 1 1 0 】

このブランクスに下記の条件で波長 1 9 3 n m の A r F エキシマレーザー光を照射した後、その波長 1 9 3 n m での位相差及び透過率を測定した。レーザー照射は実施例 1, 3 の場合と同じである。

【 0 1 1 1 】

ここで、レーザーの照射は、基板方向から行っている。結果を図 1 2 に示す。この図には実施例 3 の結果も同時に示した。両者で位相差の変化には違いが認められない。透過率では、保護膜を付けた場合には、照射量が低いところで透過率が上昇するが、その後小さくなる。

【 0 1 1 2 】

次に、実施例 1 と同様にして、このハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスをパターニングし、フォトマスクへと加工した。

【 0 1 1 3 】

このようにして得られたハーフトーン位相シフトフォトマスクは、図 1 2 に示す通り、光学特性が安定しているブランクスを使用して作製しているため、転写使用途中での位相差、透過率の変化が少なく、実用性が向上する。

【 0 1 1 4 】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明のハーフトーン位相シフトフォトマスク、及びハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスによると、マスク使用時の露光光の照射によって生じるハーフトーン位相シフト膜の改質を、実用に供する前に生じさせ、安定化させるか、或いは改質を生じさせないための保護膜を設けるか、或いはその両方の手段を併用することにより、マスク使用時の位相差、透過率の変化を低減することができ、その結果、実用性に優れた最適なハーフトーン位相シフトフォトマスクを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

ハーフトーン位相シフトリソグラフィーの原理を示す図である。

【図 2】

図 1 に対し、従来のリソグラフィー法を示す図である。

【図 3】

ハーフトーン位相シフトフォトマスクを使用したリソグラフィーにおける、透過率の変化が焦点深度、転写寸法に及ぼす影響を示す図である。

【図 4】

ハーフトーン位相シフトフォトマスクを使用したリソグラフィーにおける、位相差の変化が焦点深度、ベストフォーカス変化に及ぼす影響を示す図である。

【図 5】

クロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクのエキシマレーザの露光による位相差、透過率の変化の様子を示す図である。

【図 6】

照射装置の簡略図である。

【図 7】

クロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクのエキシマレーザの露光による X 線反射率のスペクトル（

フーリエ変換後)の変化の様子を示す図であり、(a)は露光前、(b)は露光後である。

【図 8】

実施例 1 のハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクスを製造する工程、及びこれを加工してハーフトーン位相シフトフォトマスクを得る工程を説明するための図である。

【図 9】

実施例 1 に係るハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクのエキシマレーザの露光による透過率の変化の様子を示す図である。

【図 1 0】

実施例 2 のハーフトーン位相シフトフォトマスクの製造工程を説明するための図である。

【図 1 1】

実施例 3 に係るハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクのエキシマレーザの露光による位相差、透過率の変化の様子を示す図である。

【図 1 2】

実施例 4 に係るハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトフォトマスクのエキシマレーザの露光による位相差、透過率の変化の様子を示す図である。

【符号の説明】

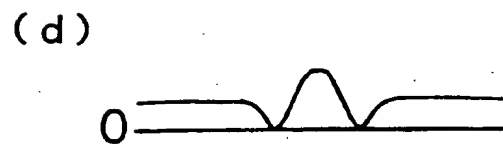
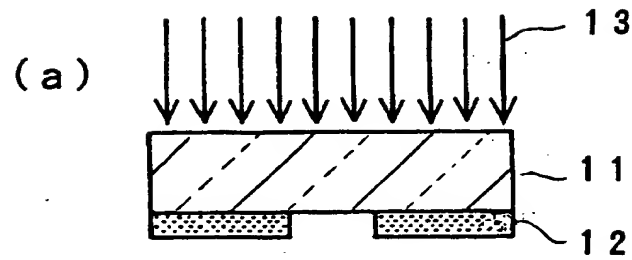
- 1    A r F エキシマレーザ装置
- 2    A r F エキシマレーザ光
- 3    サンプルチャンバー
- 4    ガラス基板
- 5    ハーフトーン位相シフト膜
- 1 1   透明基板
- 1 2   ハーフトーン位相シフト膜

- 1 3 入射光
- 2 1 透明基板
- 2 2 1 0 0 %斜行膜
- 2 3 入射光
- 1 0 1 合成石英基板
- 1 0 2 ハーフトーン位相シフト膜
- 1 0 3 ハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス
- 1 0 4 位相差透過率位相差測定用サンプル
- 1 0 5 ハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス
- 1 0 6 電子線レジスト膜
- 1 0 7 レジストパターン
- 1 0 8 ハーフトーン位相シフトフォトマスク
- 2 0 1 合成石英基板
- 2 0 2 ハーフトーン位相シフト膜
- 2 0 3 ハーフトーン位相シフトフォトマスク用ブランクス
- 2 0 4 電子線レジスト膜
- 2 0 5 レジストパターン
- 2 0 6 ハーフトーン位相シフトフォトマスク
- 2 0 7 ハーフトーン位相シフトフォトマスク

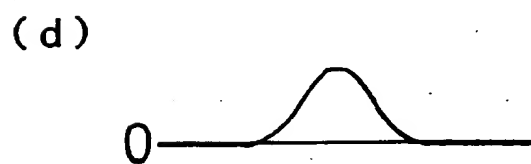
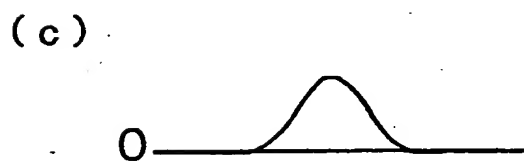
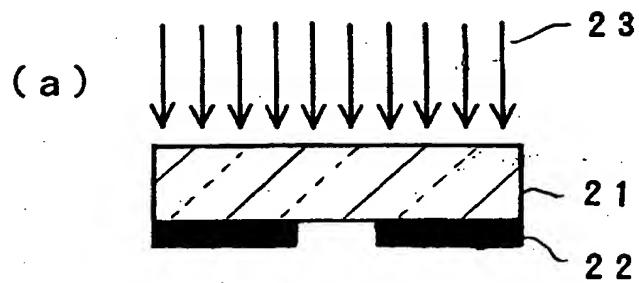


【書類名】 図面

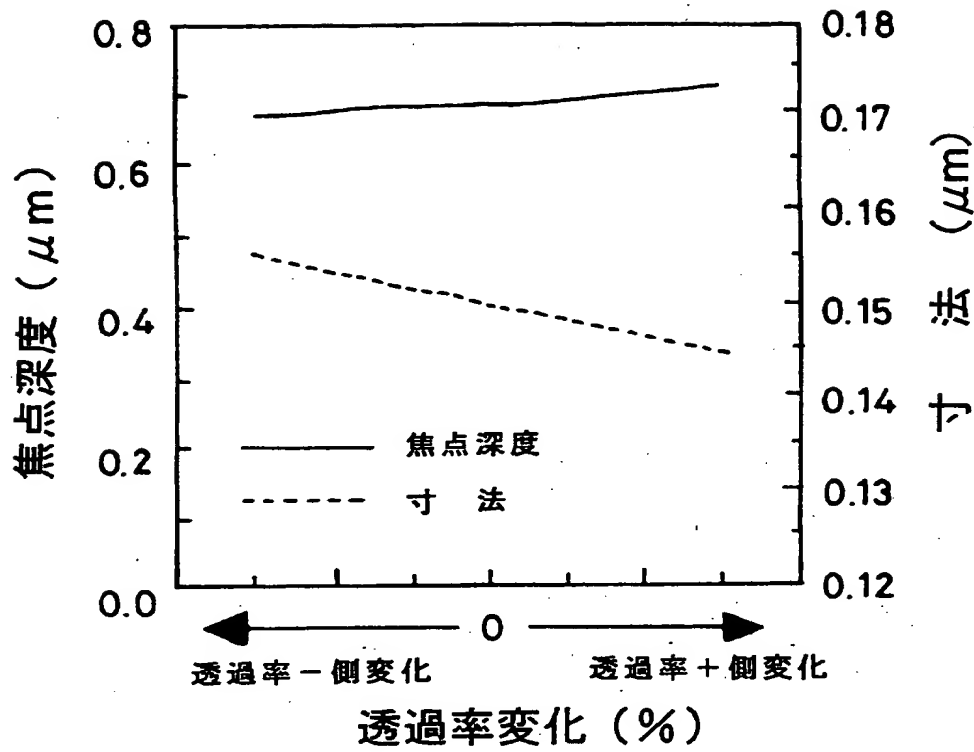
【図 1】



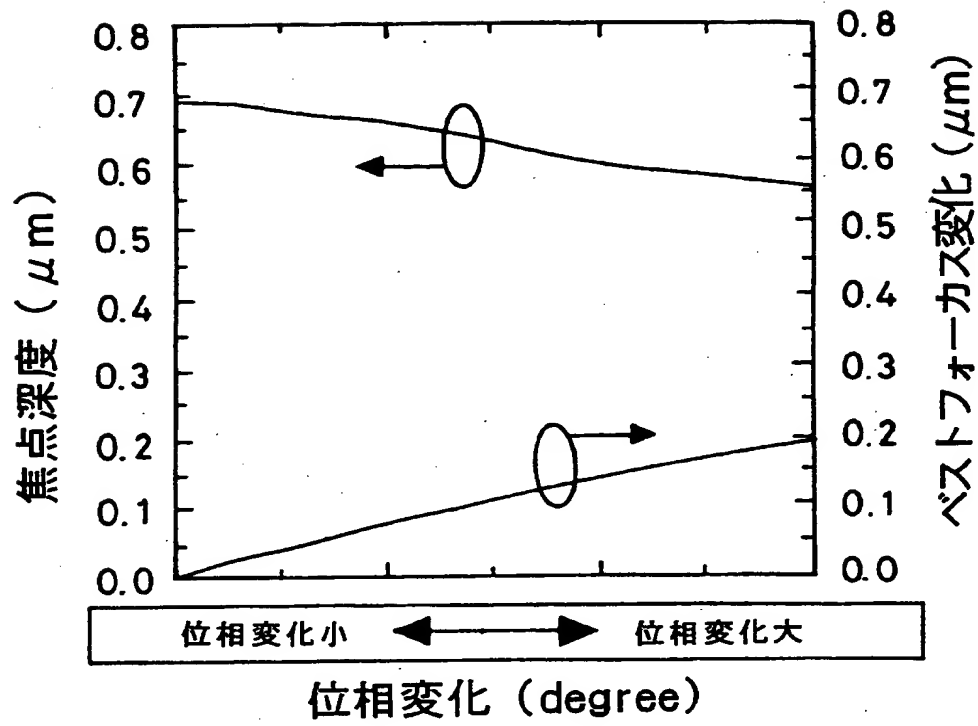
【図 2】



【図 3】



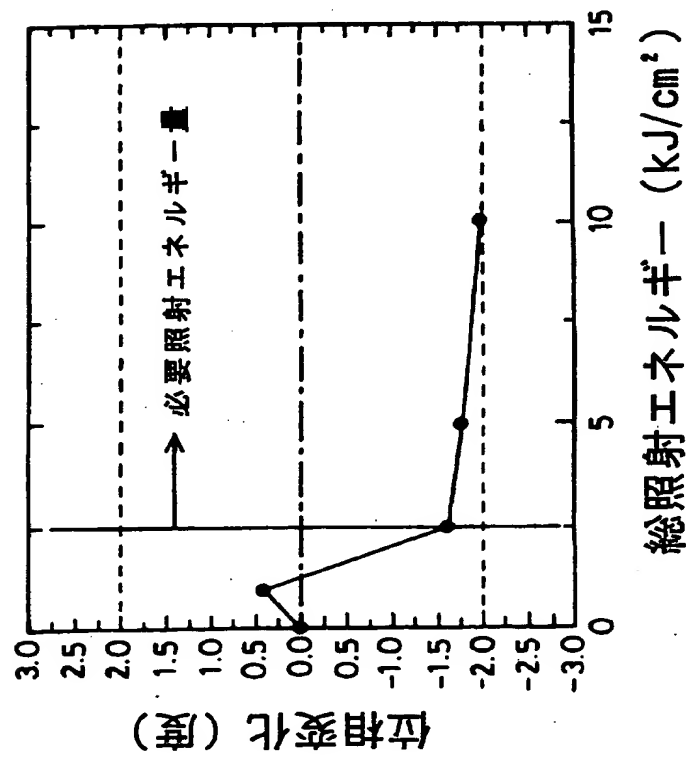
【図 4】



【図 5】

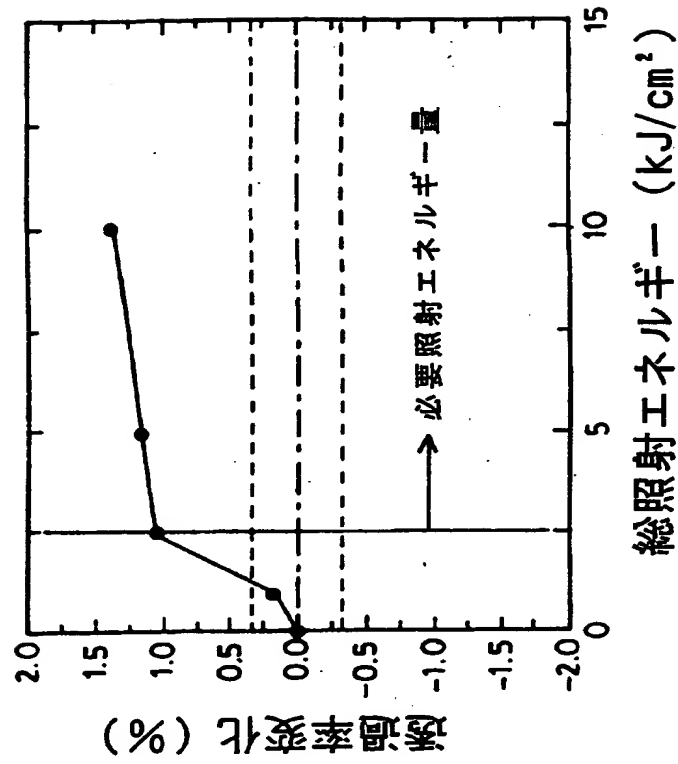
(a)

照射後の位相差の変化量

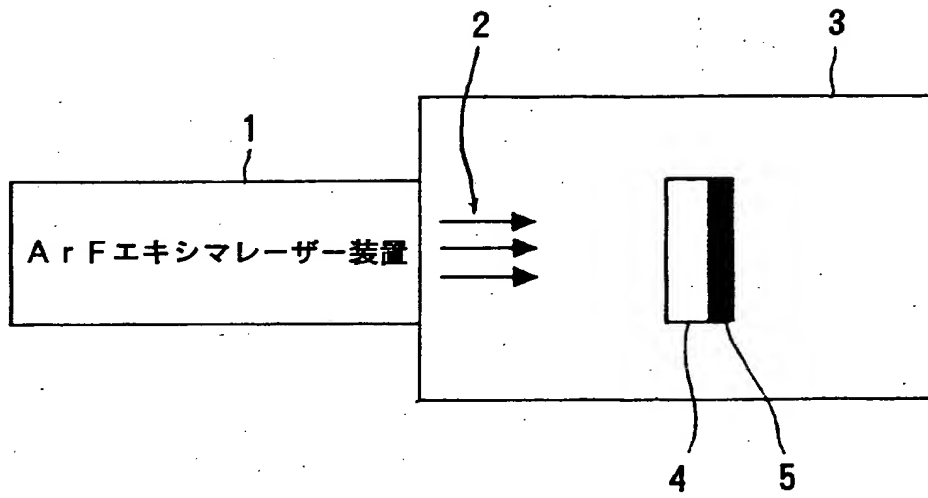


(b)

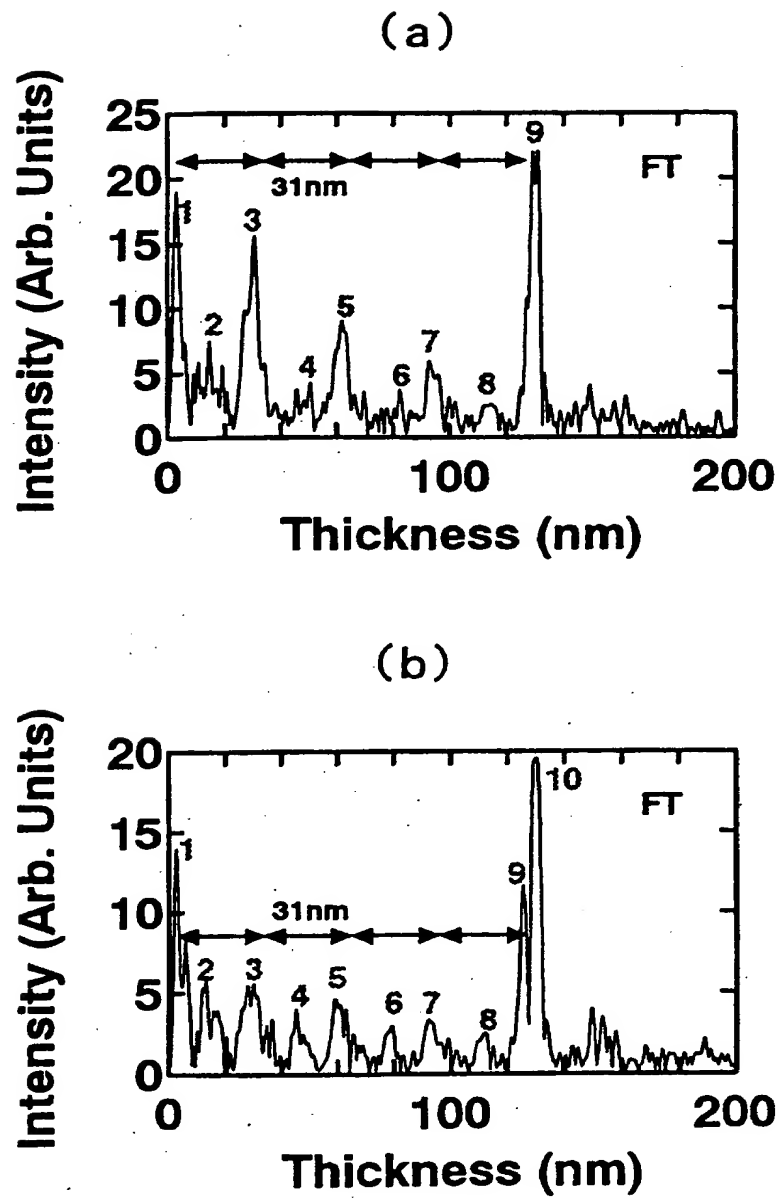
照射後の透過率の変化量



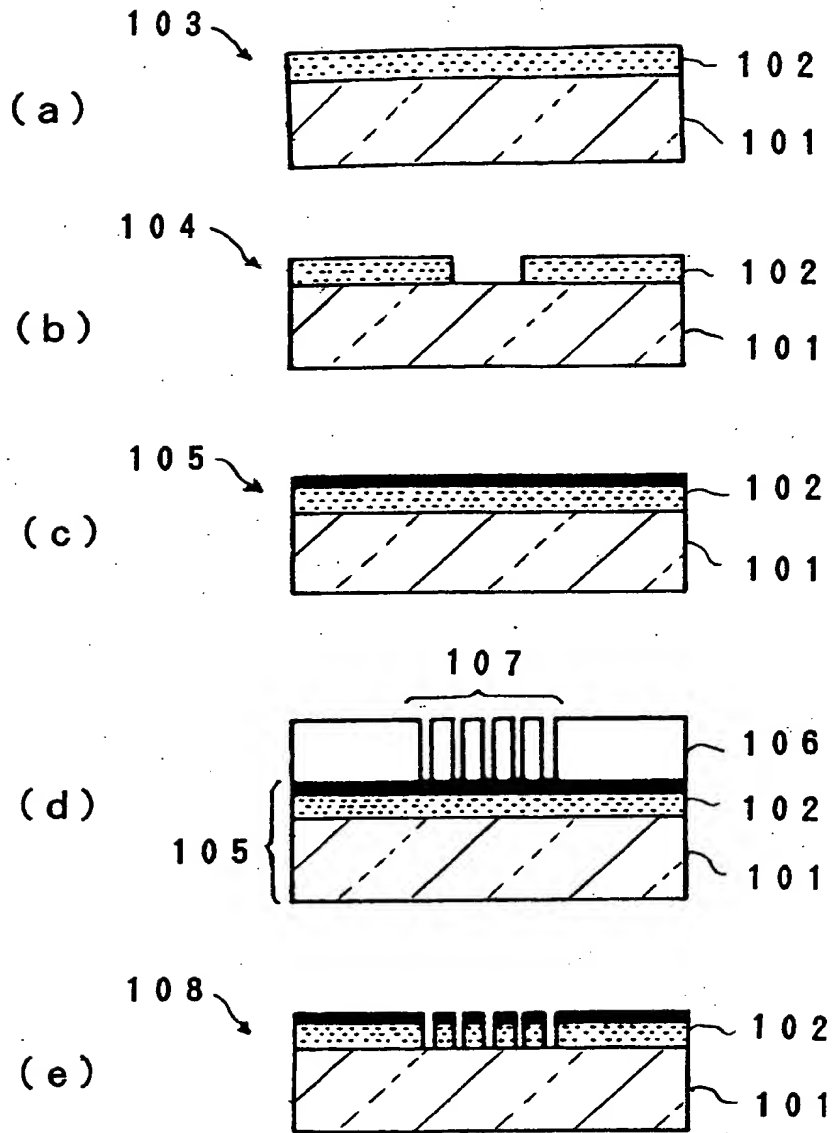
【図 6】



【図 7】

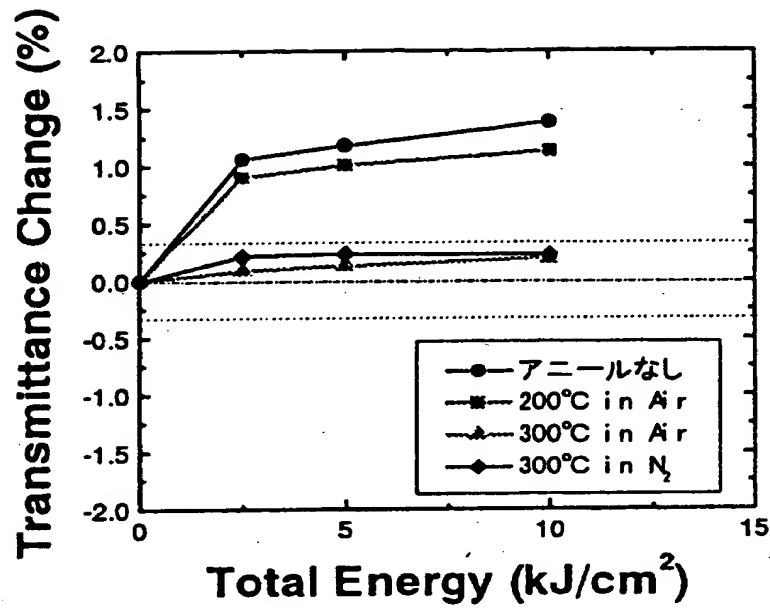


【図 8】

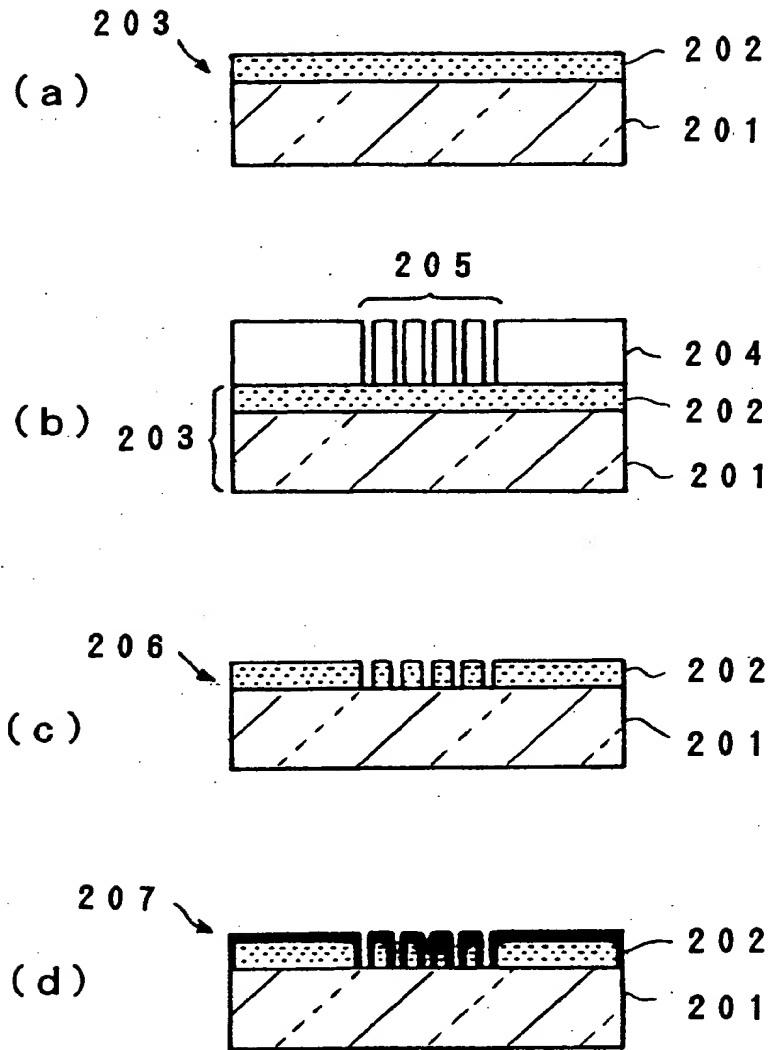




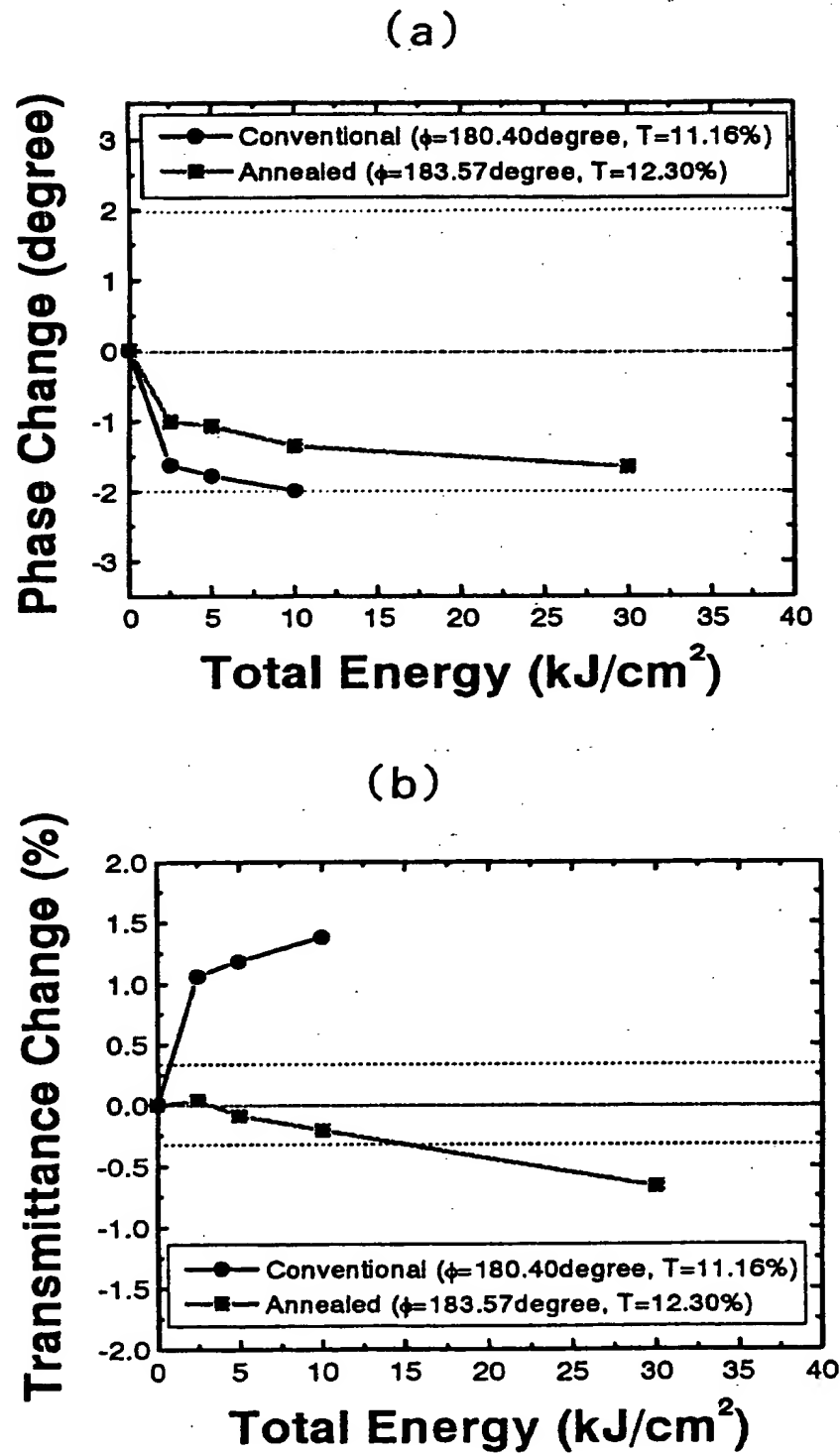
【図9】



【図 1 0】

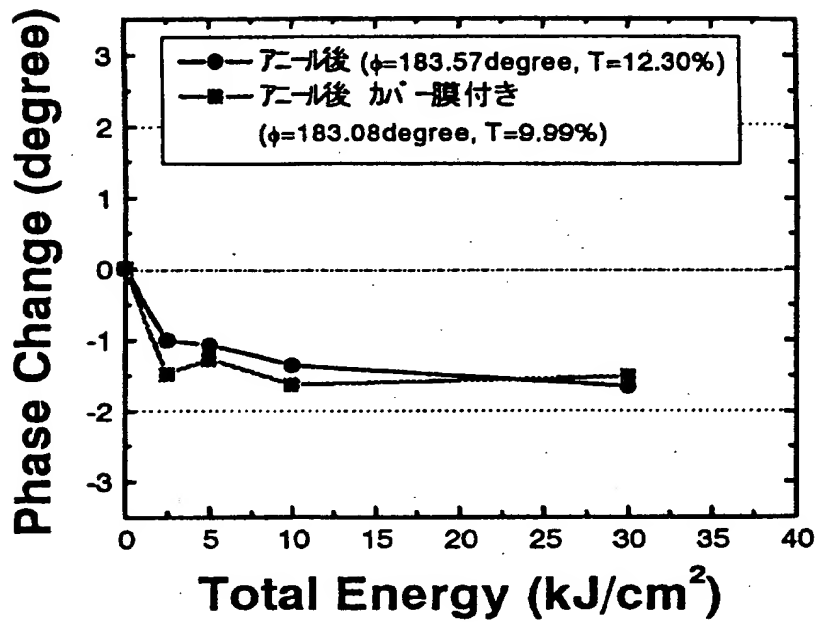


【図 1 1】

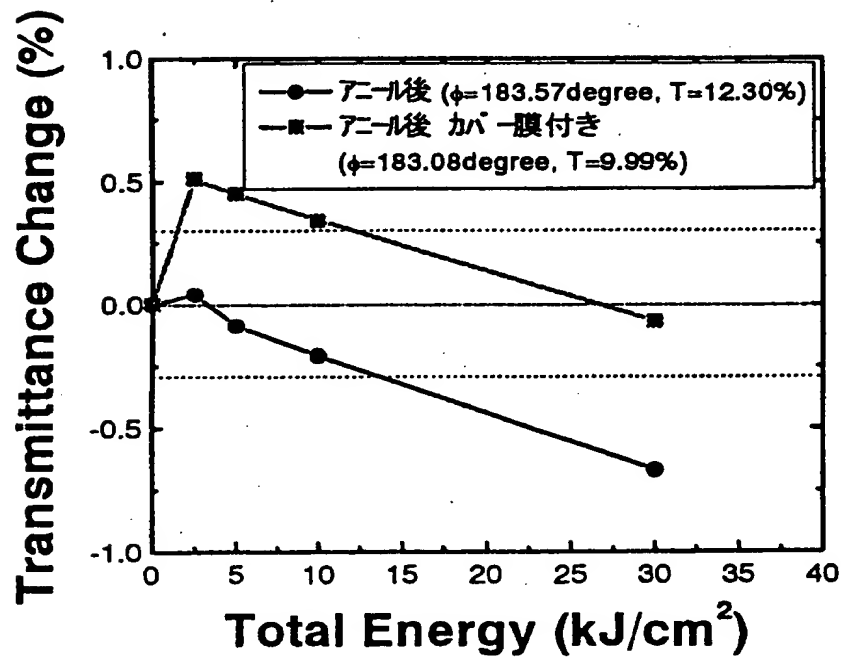


【図 1 2】

(a)



(b)



【書類名】            要約書

【要約】

【課題】    露光に使用されるエキシマレーザーに長時間にわたって照射されても、透過率及び位相角が変化しないハーフトーン位相シフトフォトマスク及びそのブランクス、並びにこれを用いたパターン形成方法を提供すること。

【解決手段】    透明基板 1 0 1 上に少なくともクロムとフッ素とを含むハーフトーン位相シフト膜 1 0 2 のパターンを有するハーフトーン位相シフトフォトマスク 1 0 8 において、ハーフトーン位相シフト膜 1 0 2 により熱処理を施した膜をパターニングすることにより、露光用エキシマレーザー照射における光学特性変化を低減した。

【選択図】            図 8

特2000-101907

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-101907
受付番号	50000422509
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年 4月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 4月 4日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名 大日本印刷株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [597114926]

1. 変更年月日 1997年 8月12日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地

氏 名 株式会社半導体先端テクノロジーズ